

電子を奪いにくいが、Cl 終端や F 終端した Si 表面からは、電子が表面に局在するため、電子を奪いやすい。一方、超純水中では Si 表面は、完全な水素終端は維持されない。OH 終端などが混在するために、どんな化合物で Cu が添加されても Cu 付着が同じように起きるのである。

#### 0.2.4 酸化還元電位とエネルギー準位

##### —Si 表面の自然酸化膜形成と水溶液による金属汚染洗浄—

酸化還元電位は水溶液化学の分野ではよく知られた量である。H<sub>2</sub> 分子の酸化還元反応の電位を 0 V として、それよりも酸化力の強い溶液を正電位、還元力の強い溶液を負電位で記述している。redox potential-pH diagram は無機化学の分野、特に金属表面腐食の分野では周知のことである。この redox potential-pH diagram を使って、各種金属一水溶液の 2 相系の研究は十分になされている。Si 表面の金属汚染を議論するとき、この diagram は有効である。しかし、Si 表面の金属汚染およびその除去を対象にすると、金属一水溶液一Si 表面の 3 相となるため、新たな研究が必要なこともまた当然である。

図 0.29 には、Cu と pH 0~14 の水溶液との 2 相系の反応形態が示されてい

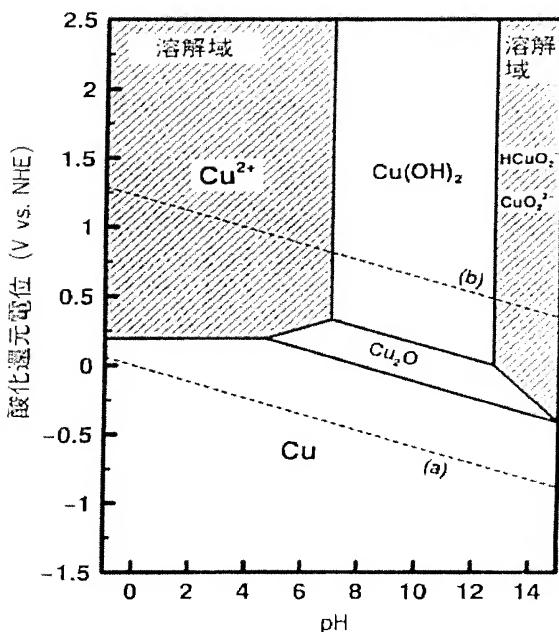


図 0.29 Cu と pH 0~14 の水溶液との 2 相系の反応形態。縦軸：酸化還元電位、横軸：pH。斜線部で Cu は溶液中に溶解。

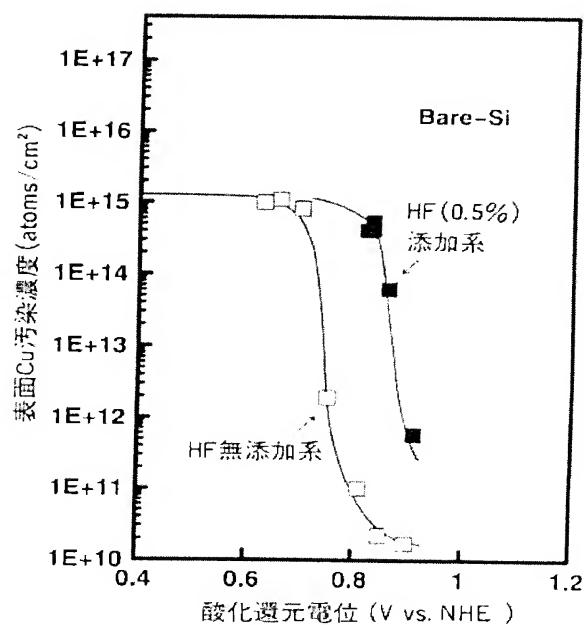


図 0.30 フッ酸または超純水に HCl を添加することにより酸化還元電位を変化させたときの Si 表面への Cu 吸着量 [HF : 0.5%, Cu : 1 ppm (CuCl<sub>2</sub>)]

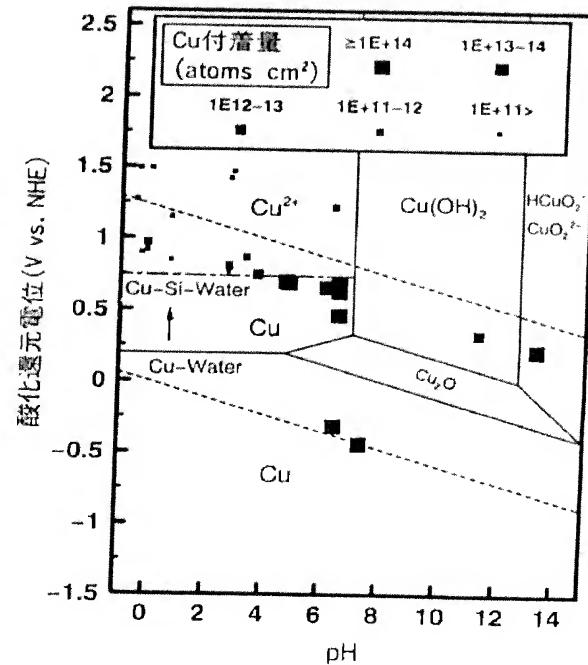


図 0.31 Cu の Si 表面への吸着に対する pH と酸化還元電位の効果。液中における Cu 溶解の臨界酸化還元電位が、+0.2V から +0.75V に上昇。

る。pH が 0 から 6 程度まで酸化還元電位が +0.25V 以上の酸性溶液中では、Cu はイオンとして溶解しているが、Si 表面が存在すると、図 0.30 に示すようにフッ酸を除く酸性水溶液の酸化還元電位を +0.75V より、フッ酸溶液中では +0.85V より高くしないと Cu は Si 表面に吸着してしまう。フッ酸溶液中では、Si 表面に酸化膜が存在しないため、他の酸性水溶液より 0.1V だけ高い酸化還元電位が要求される。通常の酸性溶液では、Si 表面が酸化されることによって Cu の付着はまず抑制される。その様子を図 0.31 に示す。

ところで、酸化還元電位の 0V がエネルギー準位で  $-4.44\text{ eV}$  に相当することが最近明らかにされた<sup>38)</sup>。酸化還元電位が +0.75V ということは、エネルギー準位で  $-5.19\text{ eV}$  を意味する。ちょうど、Si の充满帯頂上のエネルギー準位である。溶液が Si の共有結合に寄与する電子を奪って Si 表面を酸化し始める電位である。酸化還元電位が  $P_{\text{RED}}$  の水溶液の真空のエネルギー準位(フェルミ準位)  $\varepsilon$  は下式で与えられる。

$$\varepsilon = -(4.44 + P_{\text{RED}}) (\text{eV}) \quad (14)$$

図 0.32 に、エネルギー準位-pH diagram を示す。図中に、Si の伝導帯の底と充满帯頂上のエネルギーが横点線で示されている。図中で  $P_{\text{RED}}$  が +0.75V より高い溶液のエネルギー準位は、充满帯頂上のエネルギーより深いから、充满帯の電子、すなわち Si の共有結合に寄与する電子を溶液が引き抜くようになり、Si 表面は容易に酸化されるのである。これが酸性溶液中でケミカル酸化膜が